

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-15769

(P2002-15769A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テームコード* (参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 ' O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-200368 (P2000-200368)

(22) 出願日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 長谷川 稔

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地

の1 株式会社ソニー・エナジー・テック

内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AK03 AL06 AM03

AM04 AM05 AM07 BJ02 HJ01

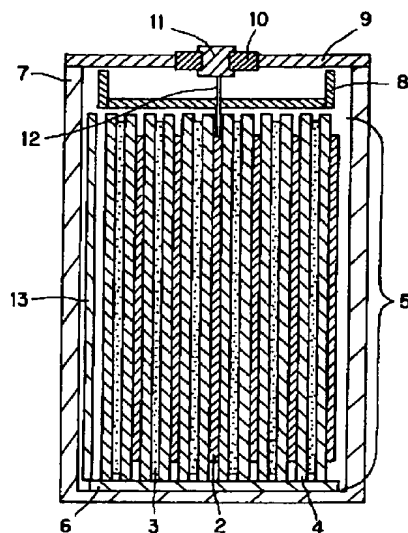
HJ10

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 角型の電池について、高温に曝された場合でも電池内部の電解液の分解を抑えることで、高温保存特性に優れた、高い信頼性と高エネルギー密度を有する。

【解決手段】 負極と、非水電解質とが角型の電池缶内に封入されてなり、非水電解質は、不飽和環状カーボネートとハロゲン化メトキシベンゼン系化合物、特にビニレンカーボネートと2,4-フルオロアニゾールとを含有している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、非水電解質とが角型の電池缶内に封入されてなる非水電解質電池であって、上記非水電解質は、不飽和環状カーボネートとハロゲン化メトキシベンゼン系化合物とを含有していることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 上記不飽和環状カーボネートがビニレンカーボネートであり、上記ハロゲン化メトキシベンゼン系化合物が2, 4-フルオロアニゾールであることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 上記非水電解質は、上記ビニレンカーボネートを、0.3重量%以上、1.2重量%以下の範囲で含有し、かつ、上記2, 4-ジフルオロアニゾールを0.05mol/l以上、0.3mol/l以下の範囲で含有することを特徴とする請求項2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 上記正極は、リチウム複合酸化物又はリチウム含有層間化合物を正極活物質として含有し、上記負極は、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な材料を負極活物質として含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極と、負極と、非水電解質を備えた非水電解質電池に関し、詳しくは角型の電池缶内に正極と負極と非水電解質とが封入された非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の新しいポータブル電子機器が次々に出現し、ますますその小型軽量化が図られ、それに伴って、携帯可能なポータブル電源として二次電池が脚光を浴び、さらに高いエネルギー密度を得るために活発な研究開発がなされている。

【0003】そのような中、鉛電池、ニッケルカドミウム電池等の水系電解質二次電池よりも高いエネルギー密度を有する二次電池として非水電解質を用いたリチウムイオン二次電池が提案され、実用化が始まった。

【0004】リチウムイオン二次電池の電池形態としては、スパイラル状に巻回した電極素子を円筒形ケースに挿入した円筒型電池と、折り込んだ電極や矩形積層電極素子、又は短冊状の正負極を巻回してなる巻回電極素子を角型のケースに挿入した角型電池がある。後者の角型電池は、円筒型電池よりもスペース効率がよく、近年の機器薄型化に伴い要求が高まっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記の小型二次電池は通常の使用はもちろんのこと、真夏の車中においても使用されるため、高い信頼性が要求される。特に角型の電池缶は円筒形と比べ強度が弱いので、電池内

圧の上昇にともない変形しやすい。そのため、機器内部に収納するようなタイプの電池の場合、高温に曝すと電池内部の電解液の分解により電池が膨張し、ひいては電池缶の破損、機器の破損を招いてしまうおそれがある。

【0006】本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、角型の電池について、高温に曝された場合でも電池内部の電解液の分解を抑えることで、高温保存特性に優れた、高い信頼性と高エネルギー密度の非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解質電池は、正極と、負極と、非水電解質とが角型の電池缶内に封入されてなり、上記非水電解質は、不飽和環状カーボネートとハロゲン化メトキシベンゼン系化合物とを含有していることを特徴とする。

【0008】上述したような本発明に係る非水電解質電池では、上記非水電解質中に、不飽和環状カーボネートとハロゲン化メトキシベンゼン系化合物とを含有しているので、電池が高温に曝された場合でも、非水電解質の分解に起因するガス発生が抑制される。特に、上記不飽和環状カーボネートとしてビニレンカーボネートを、上記ハロゲン化メトキシベンゼン系化合物として2, 4-フルオロアニゾールを含有している場合に効果的である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0010】図1及び図2に、本発明に係る非水電解液電池1の一構成例を示す。この非水電解液電池1は、縦断面図である図2に示されるように、フィルム状の正極2と、フィルム状の負極3とが、セパレータ4を介して密着状態で巻回された電極素子5が、上下端面に絶縁フィルム6を介して電池缶7の内部に装填されてなる。

【0011】電池缶7は、扁平の角型をしており、例えば鉄からなりその内部にニッケルめっきが施されている。電極素子5が収納された電池缶7の開口部は、例えばポリプロピレンからなるケース8を介して電池蓋9によって密閉されている。この電池蓋9にはガスケット10及び正極端子11が取り付けられており、正極端子11は正極リード12によって正極2と接続されている。

【0012】上記正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を正極集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。正極集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0013】正極活物質としては、例えば Li_xMO_2 の一般式で表されるリチウム複合酸化物や Li を含んだ層間化合物等を用いることができる。なお、 M は一種以上の遷移金属であり、 x は通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲内の値である。

【0014】上記リチウム複合酸化物を構成する遷移金

属Mとしては、コバルト (Co)、ニッケル、(Ni) 又はマンガン (Mn) のうち少なくとも1種であることが好ましい。リチウム複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (xおよびyの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.0$ である。) あるいは LiMn_2O_4 などが挙げられる。

【0015】さらに、上述したようなリチウム複合酸化物に加えて、第2のリチウム含有化合物を正極活物質として混合して用いることもできる。第2のリチウム含有化合物としては、例えば LiMoS_2 、 LiTiS_2 、 LiP_2O_5 、 Li_xFePO_4 等が挙げられる。

【0016】そして、これらの正極活物質は、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上、 $7\mu\text{m}$ 以下程度の範囲であることが好ましい。

【0017】また、上記正極合剤の結着剤としては、通常、この種の電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

【0018】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体上に塗布、乾燥することにより作製される。上記負極集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0019】負極活物質としては、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、ケイ素化合物等の比較的電位が卑な酸化物やその他酸化物、また、リチウム、リチウム合金等の他リチウムイオンのドーパ、脱ドーパが可能な炭素材料が使用可能である。

【0020】この炭素材料としては、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン)等の共役系樹脂、セルロース又はその誘導体、任意の有機高分子系化合物、また、特にフルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂等、また石油ピッチ等の有機材料のほか、コーヒー豆、竹等の植物を出発原料として焼成などの手法により炭素化して得られる炭素質材料が挙げられる。また、天然黒鉛、人造

黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、アセチレンブラック等のカーボンブラック類、ガラス状炭素、活性炭、炭素繊維などの炭素材料も好ましく用いることができる。

【0021】また、上記負極合剤の結着剤としては、通常、この種の電池の負極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0022】非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解して調製される。

【0023】非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシメタン、γ-ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等を単独又は2種類以上を混合して使用される。

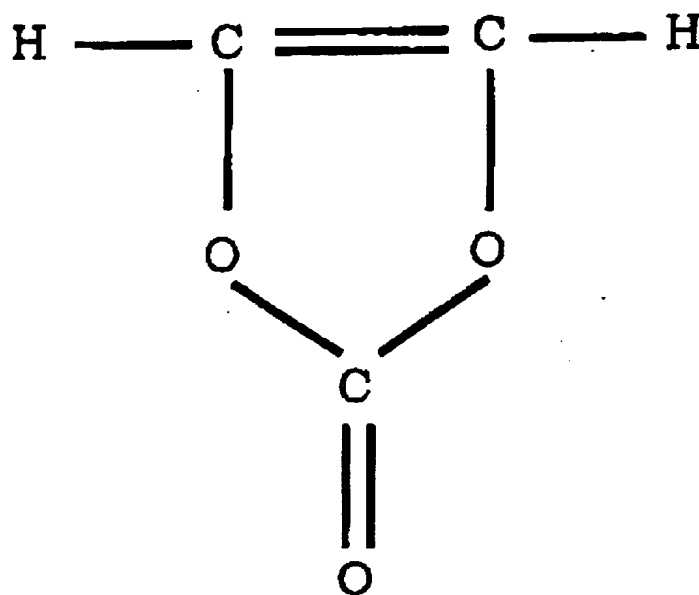
【0024】電解質としては、通常、電池電解液に用いられている公知の電解質を使用することができる。具体的には、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiBr 等が挙げられる。

【0025】ここで、本発明に係る非水電解質電池では、非水電解液中に、不飽和環状カーボネートとハロゲン化メトキシベンゼン系化合物とを含有している。

【0026】不飽和環状カーボネートとしては、例えばメチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネートのようなアルキルフェニルカーボネートや、ビニレンカーボネート等が挙げられるが、その中でも化1に示すようなビニレンカーボネートを用いることが特に好ましい。

【0027】

【化1】

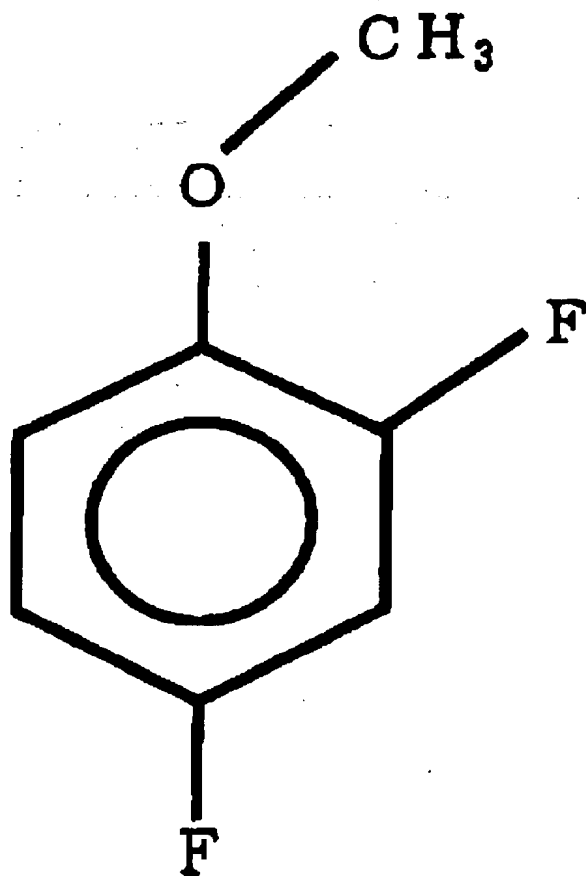


【0028】また、ハロゲン化メトキシベンゼン系化合物としては、例えば4-フルオロアニソール、2-ブromoアニソール、テトラフルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソールや、これらのアルキル置換化合物等

が挙げられるが、その中でも化2に示すような2,4-ジフルオロアニソールを用いることが特に好ましい。

【0029】

【化2】



【0030】不飽和環状カーボネートとハロゲン化メト

キシベンゼン系化合物、特にビニレンカーボネートと、

2, 4-ジフルオロアニゾールを含む非水電解液を使用することによって、高温に曝された場合でも非水電解液の分解に起因するガス発生を抑制することができる。これにより、角型などの扁平電池缶7において、電池が高温下に保存された場合でも内部でのガス発生による電池缶7の膨張を抑制することができる。

【0031】一般に、ビニレンカーボネートを非水電解質中に添加した非水電解質電池では、低温特性は上がるが、高温保存特性は非常に悪く、高温環境下に長時間放置した場合、電池容量の劣化が著しいことが本発明者等の検討により確認されている。すなわち、ビニレンカーボネートを含有する非水電解質は、高温環境下に保存された場合に、電池の内部に発生する酸素ラジカルによって非常に分解されやすかった。

【0032】そこで、本発明では、非水電解質中にハロゲン化メトキシベンゼン系化合物である2, 4-ジフルオロアニゾールをビニレンカーボネートと共に添加している。この2, 4-ジフルオロアニゾールが酸素ラジカルを補足して、非水電解液、特にビニレンカーボネートと酸素ラジカルとの反応を抑制する。

【0033】従って、本発明に係る非水電解液電池1では、高温環境下に保存された場合であっても、発生する酸素ラジカルを2, 4-ジフルオロアニゾールが補足することにより、ビニレンカーボネートひいては非水電解液の分解を抑制して、ガス発生を防止することができる。

【0034】ここで、非水電解液中に2, 4-ジフルオロアニゾールのみを添加した場合でも、充電状態に生じる電池内の厳しい酸化及び還元雰囲気下における正極及び負極における不可逆反応を抑制して、活物質の失活を防ぐ効果を得ることができる。

【0035】しかし、メトキシベンゼン系化合物と併せてビニレンカーボネートを添加した場合には、ビニレンカーボネートが活物質と反応し、活物質表面に生成した反応物がメトキシベンゼン系化合物による劣化抑制反応時において、ビニレンカーボネートも同時に反応し、より高い抑制効果を発揮するものと考えられる。

【0036】また、非水電解液のビニレンカーボネート含有量は、0.3重量%以上、1.2重量%以下の範囲が好ましく、かつ、2, 4-ジフルオロアニゾールの含有量が0.05mol/l以上、0.3mol/l以下の範囲であることが好ましい。

【0037】ビニレンカーボネート含有量が、0.3重量%未満であると、高温環境下におけるガス発生を抑制して、電池缶7の膨張を抑える効果が十分に得られない。また、2, 4-ジフルオロアニゾールの含有量が0.05mol/l未満であると、高温環境下において酸素ラジカルを補足してビニレンカーボネートの分解を防ぐ効果が十分に得られない。また、ビニレンカーボネートの含有量が1.2重量%を超えたり、2, 4-ジフ

ルオロアニゾールの含有量が0.3mol/lを超えた場合には、非水電解液電池1の電池特性を却って低下させてしまう。

【0038】従って、非水電解液のビニレンカーボネート含有量を、0.3重量%以上、1.2重量%以下の範囲とし、かつ、2, 4-ジフルオロアニゾールの含有量を0.05mol/l以上、0.3mol/l以下の範囲とすることで、電池が高温下に保存された場合でも、非水電解液の分解を抑制し、非水電解液の分解に起因するガス発生を防止することができる。さらに、当該化合物のより好ましい含有量は、ビニレンカーボネート含有量が、0.6重量%から1.0重量%の範囲であり、かつ、2, 4-ジフルオロアニゾールの含有量が0.1mol/l以上、0.3mol/l以下の範囲である。

【0039】上述したような本実施の形態に係る非水電解液電池1では、非水電解液中に不飽和環状カーボネートとハロゲン化メトキシベンゼン系化合物、特にビニレンカーボネートと2, 4-ジフルオロアニゾールとが含有されているので、電池が高温下に保存された場合でも、非水電解液の分解を抑制し、非水電解液の分解に起因するガス発生を防止することができる。これにより、この非水電解液電池1は、電池内部でのガス発生による電池缶7の膨張が抑制されて、信頼性に優れたものとなる。

【0040】なお、上述した実施の形態では、非水電解液を用いた非水電解液電池1を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、非水電解液がマトリクスポリマによってゲル状となされたゲル状電解質を用いたゲル状電解質電池についても適用可能である。

【0041】上述したような本実施の形態に係る角型非水電解質電池は、種々の大きさにすることができる。また、本発明は、一次電池についても二次電池についても適用可能である。

【0042】

【実施例】つぎに、本発明の効果を確認すべく行った実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0043】まず、以下のようにしてサンプルとなる角型非水電解液二次電池を作製した。

【0044】〈サンプル1〉まず、H/C原子比が0.6~0.8の範囲から適当に選んだ石油ピッチを粉碎し、空気気流中で酸化処理して炭素前駆体を得た。この炭素前駆体のキノリン不溶分(JIS遠心法:K2425-1983)は80%であり、また酸素含有率(有機元素分析法による)は15.4重量%であった。

【0045】この炭素前駆体を窒素気流中で1000℃に昇温して熱処理した後、粉碎し、平均粒径10μmの炭素材料粉末とした。なお、このとき得られた難黒鉛化炭素材料についてX線回折測定を行った結果、(00

2) 面の面間隔は0.381 nmであり、真比重は1.54 g/cm³であった。

【0046】この炭素材料を90重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にし、負極スラリーを調製した。

【0047】そして、このようにして得られた負極スラリーを負極集電体となる厚さ15 μmの帯状銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成型し、帯状の負極3を作製した。

【0048】つぎに、正極2を以下のようにして作製した。

【0049】炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5モル:1.0モルの比率で混合し、900℃で5時間空気で焼成し、粒径が5.0±2.0 μmのLiCoO₂を得た。

【0050】このようにして得られたLiCoO₂を91重量部と、導電剤であるグラファイトを6重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合して正極混合物を調製し、この正極混合物を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にし、正極スラリーを調製した。

【0051】そして、このようにして得られた正極スラリーを正極集電体となる厚さ20 μmの帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成型し、帯状の正極2を作製した。

【0052】以上のようにして作製した帯状の負極3と正極2とを、厚さ20 μmの微多孔性ポリプロピレンよりなるセパレータ4を介して負極3、セパレータ4、正極2、セパレータ4の順に積層し、多数回巻回した。そして、最外周に位置する負極集電体である銅箔の最終端部を幅40 mmの素子接着テープ13で固定することにより、電極素子5を作製した。

【0053】このようにして作製した電極素子5を、図2に示すようにニッケルめっきを施した鉄製扁平型電池缶7に収納し、電極素子5の上下端面に絶縁シート6を配置した。

【0054】ついで、アルミニウム製正極リード12を正極集電体から導出して、予めガスケット10を介して電池蓋9に取り付けられた正極端子11に溶接し、電池缶7と電池蓋9とをレーザー溶接により固定した。

【0055】そして、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒にLiPF₆を0.1 mol/lの割合で溶解させ、さらに2,4-ジフルオロアニゾールを0.1 mol/lの割合で添加して調製した電解液を電解液注入口から注入し、電解液注入口を溶接することで電池内の気密性を保持させ、図1及び図2に示すような、高さ(H)48 mm、幅(W)34 mm、厚み(T)6 mmの角型非水電解液二次電池を作製

した。

【0056】〈サンプル2〉非水電解液中にビニレンカーボネートを0.6重量%の割合で、2,4-ジフルオロアニゾールを0.1 mol/lの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0057】〈サンプル3〉非水電解液中にビニレンカーボネートを1.0重量%の割合で、2,4-ジフルオロアニゾールを0.1 mol/lの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0058】〈サンプル4〉非水電解液中にビニレンカーボネートを1.5重量%の割合で、2,4-ジフルオロアニゾールを0.1 mol/lの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0059】〈サンプル5〉非水電解液中にビニレンカーボネートを2.0重量%の割合で、2,4-ジフルオロアニゾールを0.1 mol/lの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0060】〈サンプル6〉非水電解液中に何も添加しなかったこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0061】〈サンプル7〉非水電解液中にビニレンカーボネートを0.3重量%の割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0062】〈サンプル8〉非水電解液中にビニレンカーボネートを0.6重量%の割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0063】〈サンプル9〉非水電解液中にビニレンカーボネートを0.9重量%の割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0064】〈サンプル10〉非水電解液中にビニレンカーボネートを1.0重量%の割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0065】〈サンプル11〉非水電解液中にビニレンカーボネートを1.2重量%の割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0066】〈サンプル12〉非水電解液中にビニレンカーボネートを2.0重量%の割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0067】〈サンプル13〉非水電解液中にビニレンカーボネートを3.0重量%の割合で添加したこと以外

は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0068】〈サンプル14〉非水電解液中にビニレンカーボネートを0.6重量%の割合で、2,4-ジフルオロアニゾールを0.05mol/lの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0069】〈サンプル15〉非水電解液中にビニレンカーボネートを0.6重量%の割合で、2,4-ジフルオロアニゾールを0.1mol/lの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0070】〈サンプル16〉非水電解液中にビニレンカーボネートを0.6重量%の割合で、2,4-ジフルオロアニゾールを0.2mol/lの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0071】〈サンプル17〉非水電解液中にビニレンカーボネートを0.6重量%の割合で、2,4-ジフルオロアニゾールを0.3mol/lの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0072】〈サンプル18〉非水電解液中に2,4-ジフルオロアニゾールを0.05mol/lの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0073】〈サンプル19〉非水電解液中に2,4-ジフルオロアニゾールを0.2mol/lの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0074】〈サンプル20〉非水電解液中に2,4-ジフルオロアニゾールを0.3mol/lの割合で添加したこと以外は、サンプル1と同様にして角型非水電解液二次電池を作製した。

【0075】以上のようにして作製された電池について、4.2Vの定電圧、280mAの定電流で5時間充電した後の電池缶7の厚み(T_1)を測定した。なお、電池缶7の厚みは、電池缶7の側面の中心、すなわち図1中×で示すA部分で測定される最大厚みとした。また、4.2Vで充電後、80℃で168時間保存した後の電池缶7の厚み(T_2)を測定した。そして、 $(T_2 - T_1) / T_2 \times 100$ より、電池缶厚み増加率(%)を算出した。

【0076】まず、ビニレンカーボネートの添加量を変えながら、ビニレンカーボネートと2,4-ジフルオロアニゾールとの両方を添加したサンプル1～サンプル5の電池について、ビニレンカーボネートの添加量と、電池缶厚み増加率との関係を図3に示す。

【0077】図3から、ビニレンカーボネートを添加していないサンプル1よりもビニレンカーボネートを0.

3重量%以上、1.2重量%以下の範囲で添加したサンプル2～サンプル3では電池缶厚み増加率が減少していることがわかる。

【0078】これは、初期の充電でビニレンカーボネートが分解しその分解生成物が負極表面を覆うことによって高温下での電解液の分解、及び電解液の分解に起因するガス発生を防いでいることによるものと推定される。

【0079】しかし、ビニレンカーボネートを1.2重量%以上も添加したサンプル4、サンプル5では、初期の充電で分解せずに残ってしまったビニレンカーボネートが高温下で分解し続け、電池缶の膨れは増大してしまっている。

【0080】従って、ビニレンカーボネート添加量には最適値が存在し、ビニレンカーボネートの添加量が0.3重量%以上、1.2重量%以下の範囲としたときに、電池缶厚み増加率が小さく、電池缶の膨張が抑制されていることがわかる。そして、ビニレンカーボネートの添加量が0.6重量%以上、1.0重量%以下の範囲のときに、特に好ましい効果が得られていることがわかる。

【0081】さらに、ビニレンカーボネートの添加量を変えながら、ビニレンカーボネートのみを添加したサンプル6～サンプル13の電池についても、ビニレンカーボネートの添加量と、電池缶厚み増加率との関係を図4に示す。

【0082】図4からも、ビニレンカーボネートのみを添加した場合でも、ビニレンカーボネートの添加量が0.3重量%以上、1.2重量%以下以下の範囲のときに、好ましい効果が得られていることがわかる。

【0083】しかし、図3と図4とを比較して明らかに、ビニレンカーボネートの添加量が同じである場合には、ビニレンカーボネートと2,4-ジフルオロアニゾール両方を添加した図3のほうが電池缶厚み増加抑制の効果が顕著に現れている。

【0084】これは、初期の充電でビニレンカーボネートと2,4-ジフルオロアニゾールが両方分解し、その分解生成物が負極表面を覆うことによって高温下での電解液の分解を防いでいることによるものと推定される。また、ビニレンカーボネート単独の表面被膜よりビニレンカーボネートと2,4-ジフルオロアニゾール両方の表面被膜のほうが高温下での電解液の分解をより防ぐためと考えられる。

【0085】従って、ビニレンカーボネートと2,4-ジフルオロアニゾール両方を添加することで、電解液の分解によるガス発生を防ぎ、電池缶の膨張をより効果的に抑制することができることがわかる。

【0086】つぎに、2,4-ジフルオロアニゾールの添加量を変えながら、ビニレンカーボネートと2,4-ジフルオロアニゾールとの両方を添加したサンプル8及びサンプル14～サンプル17の電池について、2,4-ジフルオロアニゾールの添加量と、電池缶厚み増加率

との関係を図5に示す。

【0087】図5から、2, 4-ジフルオロアニゾールを添加していないサンプル8よりも2, 4-ジフルオロアニゾールを0.05mol/l以上、0.3mol/l以下の範囲で添加したサンプル14～サンプル17では電池缶厚み増加率が減少していることがわかる。一方、2, 4-ジフルオロアニゾールを0.3mol/l以上も添加した場合では、電池缶の膨れは増大してしまうことが確認されている。

【0088】従って、2, 4-ジフルオロアニゾール添加量には最適値が存在し、2, 4-ジフルオロアニゾールの添加量を0.05mol/l以上、0.3mol/l以下の範囲としたときに、電池缶厚み増加率が小さく、電池缶の膨張が抑制されていることがわかる。そして、2, 4-ジフルオロアニゾールの添加量が0.1mol/l以上、0.3mol/l以下の範囲のときに、特に好ましい効果が得られていることがわかる。

【0089】さらに、2, 4-ジフルオロアニゾールの添加量の添加量を変えながら、2, 4-ジフルオロアニゾールの添加量を添加したサンプル1、サンプル6及びサンプル18～サンプル20の電池についても、2, 4-ジフルオロアニゾールの添加量と、電池缶厚み増加率との関係を図6に示す。

【0090】図6からも、2, 4-ジフルオロアニゾールのみを添加した場合でも、2, 4-ジフルオロアニゾールの添加量が0.05mol/l以上、0.3mol/l以下の範囲のときに、好ましい効果が得られていることがわかる。

【0091】しかし、図5と図6とを比較して明らかのように、2, 4-ジフルオロアニゾールの添加量が同じである場合には、ビニレンカーボネートと2, 4-ジフルオロアニゾール両方を添加した図5のほうが電池缶厚み増加抑制の効果が顕著に現れている。

【0092】これは、初期の充電でビニレンカーボネートが分解しその分解生成物が負極表面を覆うことによって高温下での電解液の分解、及び電解液の分解に起因するガス発生を防いでいることによるものと推定される。さらに、初期の充電でビニレンカーボネートと2, 4-ジフルオロアニゾールが両方分解し、その分解生成物が負極表面を覆うことによって高温下での電解液の分解を防いでいることによるものと推定される。また、ビニレンカーボネート単独の表面被膜よりビニレンカーボネー

トと2, 4-ジフルオロアニゾール両方の表面被膜のほうが高温下での電解液の分解をより防ぐためと考えられる。

【0093】従って、ビニレンカーボネートと2, 4-ジフルオロアニゾール両方を添加することで、電解液の分解によるガス発生を防ぎ、電池缶の膨張をより効果的に抑制することができることがわかる。

【0094】

【発明の効果】本発明では、非水電解質中に非水電解液中に不飽和環状カーボネートとハロゲン化メトキシベンゼン系化合物、特にビニレンカーボネートと2, 4-ジフルオロアニゾールとの両方を添加することによって、高温に曝されても、電解液の分解によるガス発生を防ぎ、電池缶の膨張を抑制することができる。これにより、本発明では信頼性の高い非水電解質電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質電池の一例を示す斜視図である。

【図2】図1に示される非水電解質電池の縦断面図である。

【図3】非水電解質中にビニレンカーボネートと2, 4-ジフルオロアニゾールの両方を添加した電池について、ビニレンカーボネートの添加量と電池缶厚み増加率との関係を示す図である。

【図4】非水電解質中にビニレンカーボネートのみを添加した電池について、ビニレンカーボネートの添加量と電池缶厚み増加率との関係を示す図である。

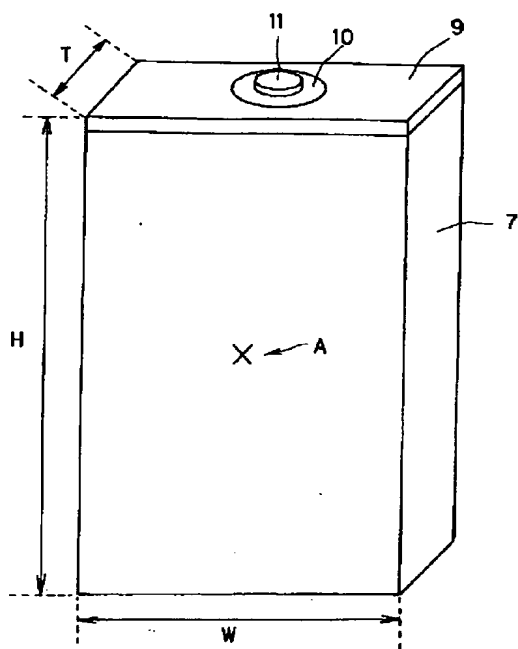
【図5】非水電解質中にビニレンカーボネートと2, 4-ジフルオロアニゾールの両方を添加した電池について、2, 4-ジフルオロアニゾールの添加量と電池缶厚み増加率との関係を示す図である。

【図6】非水電解質中に2, 4-ジフルオロアニゾールのみを添加した電池について、2, 4-ジフルオロアニゾールの添加量と電池缶厚み増加率との関係を示す図である。

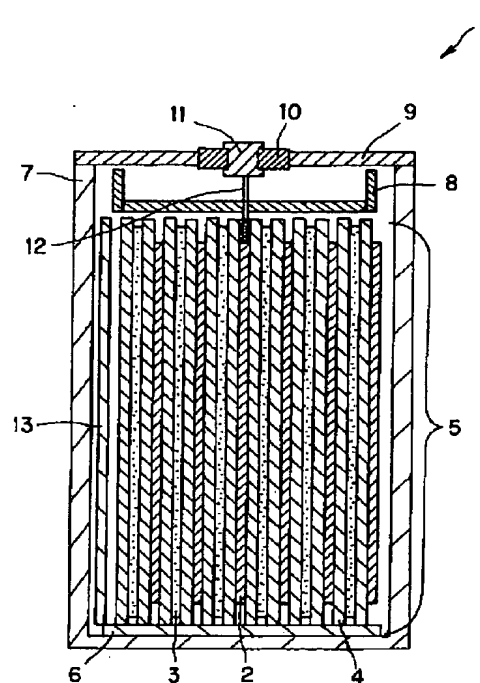
【符号の説明】

1 非水電解液電池、 2 正極、 3 負極、 4 セパレータ、 5 電極素子、 6 絶縁フィルム、 7 電池缶、 8 ケース、 9 電池蓋、 10 ガスケット

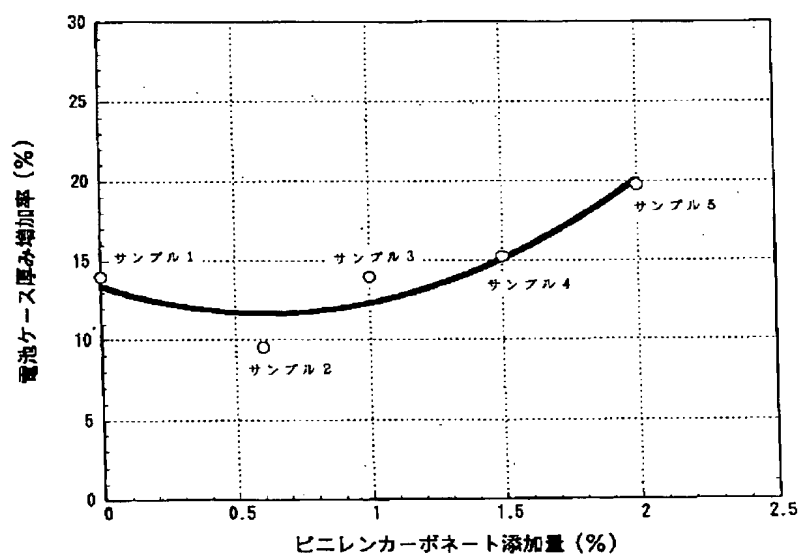
【図1】



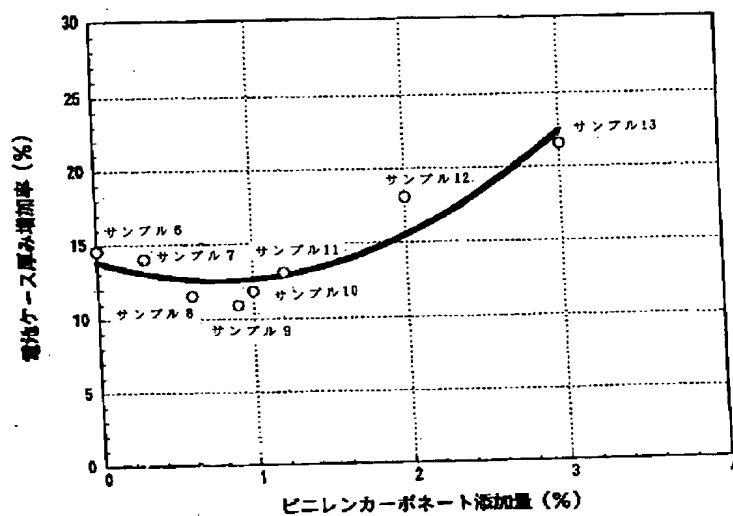
【図2】



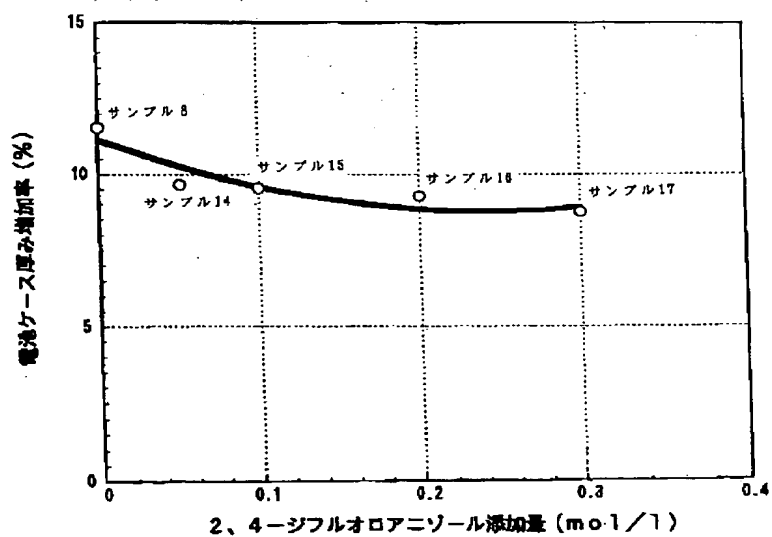
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

